

312. Julius v. Braun und Werner Haensel: Geruch und molekulare Asymmetrie (III).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. August 1926.)

In den zwei ersten Mitteilungen¹⁾ wurden drei Beispiele für die Geruchsverschiedenheit zwischen einer optisch aktiven Verbindung und einem ihr entsprechenden racemischen Stoff beschrieben; es waren dies das rechtsdrehende, aus *d*(+)-Citronellal²⁾ gewonnene 3.7-Dimethyl-octanal, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, und der entsprechende inaktive, aus Citral gewonnene Aldehyd, die ihnen entsprechenden zwei 4.8-Dimethyl-nonanole, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und endlich zwei *m*-Methyl-cyclohexyl-äthylenoxyde, von denen das rechtsdrehende aus dem Pulegon und dem *d*(+)-*m*-Methyl-hexanon, das inaktive aus *m*-Kresol und inaktivem *m*-Methyl-hexanon gewonnen worden waren.

Die erhaltenen Resultate verlangten eine Erweiterung nach zwei Richtungen. Einmal war es erwünscht, zum Geruchs-Vergleich nicht einen racemischen Stoff und eine der aktiven Komponenten, sondern nach Möglichkeit zwei Antipoden in ganz einheitlicher Form heranzuziehen; zweitens aber — und das war noch wichtiger — mußte versucht werden, die Untersuchung an einem Stoffpaar durchzuführen, das nicht wie in den angeführten Beispielen verschiedenen Quellen, sondern einer einzigen entstammte. Man weiß nur zu gut, wie winzige Mengen von Fremdkörpern imstande sind, den Geruch einer Substanz ganz deutlich zu beeinflussen, und wie schwer es ist, selbst durch vielfache Destillation oder Krystallisation, diese Spuren zu entfernen; die aus Harn dargestellte Benzoesäure, die, trotz völlig scharfem Schmelzpunkt, immer einen Nebengeruch zeigt, ist wohl das bekannteste Beispiel dieser Art. In den von uns bearbeiteten Fällen war allerdings das Ausgangsmaterial so vielfachen und einschneidenden chemischen Umformungen unterworfen worden, daß wir — im Gegensatz zu F. Richter³⁾ — das Vorhandensein von Fremdstoffen selbst in winziger Menge in den Endprodukten für kaum wahrscheinlich halten; ganz ausgeschlossen ist es aber natürlich nicht, und eine Ausdehnung der Untersuchung auf ein in dieser Beziehung völlig einwandfreies Material war unter allen Umständen erwünscht.

Der scheinbar einfachste Weg hätte wohl darin bestanden, daß das inaktive Dimethyl-octanal oder das inaktive *m*-Methyl-hexanon (evtl. auch die *o*-Verbindung) in die optischen Komponenten zerlegt und diese dann auf den Geruch geprüft u. evtl. weiter den früher beschriebenen Umformungen unterworfen worden wären. Aber dieser Weg ist heute noch nicht gangbar, denn die Möglichkeiten der Zerlegung eines racemischen Aldehyds oder Ketons in seine aktiven Bestandteile sind so gering, daß die Aussicht, hier das Ziel zu erreichen, für uns praktisch gleich null war. Wir haben diese Aufgabe daher zunächst zurückgestellt und griffen auf dem Gebiet des Zusammenhanges zwischen Geruch und räumlicher Anordnung zu einer anderen, ihr sehr ähnlichen. Wir gingen nämlich von der Überlegung aus, daß in einem Gemisch von Raumisomeren mit zwei gleichen asymmetrischen

¹⁾ B. 56, 2268 [1923], 58, 2210 [1925].

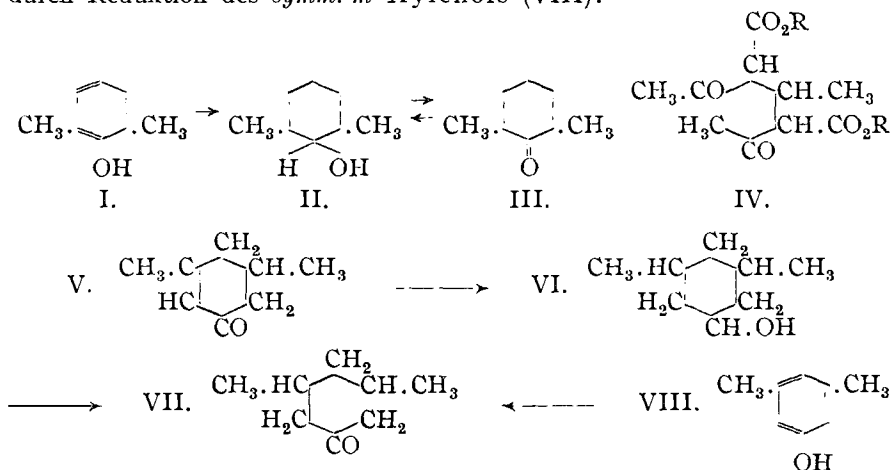
²⁾ Wegen der Bezeichnung *d*(+) vergl. J. v. Braun und F. Jostes, B. 59, 1444 [1926].

³⁾ Z. Ang. 38, 1200 [1925].

Kohlenstoffatomen zwischen der Mesoform (*d, l*) und der Racemform (*d, d + l, l*) häufig so bedeutende Unterschiede in den Eigenschaften zutage treten, daß, wie dies z. B. für die Hydro-benzoine und die Hexahydro-phthalsäuren bekannt ist, eine verhältnismäßig einfache Trennung möglich ist.

Wir setzten uns also zum Ziel, eine zwei asymmetrische Zentren aufweisende Carbonylverbindung in die Meso- und die Racemform möglichst vollständig zu zerlegen, die beiden im Geruch zu vergleichen und evtl. zum Ausgangspunkt für weitere Versuche zu nehmen.

Im Gebiet der hydro-aromatischen Ketone kam für uns von vornherein in Frage einmal das 1.5-Dimethyl-cyclohexanon-6 (III), für dessen Gewinnung die α, α' -Dimethyl-pimelinsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, oder das *vic. m*-Xylenol (I) als Ausgangspunkt dienen mußten, und andererseits das 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5 (VII), das man auf zwei Wegen gewinnen kann: nach Knoevenagel⁴⁾ synthetisch mit Hilfe von Acetaldehyd und Acetessigester über die Verbindungen IV, V und VI und durch Reduktion des *symm. m*-Xylenols (VIII):



Die Verwendung des 1.5-Dimethyl-cyclohexanons-6 schied, wie wir bei genauer Überlegung fanden, für unsere Versuche aus, denn die schon von Zelinsky⁵⁾ auf die Keton-Bildung hin untersuchte Dimethyl-pimelinsäure, aus welcher scheinbar zwei stereoisomere Ketone entstehen, ist als Ausgangsmaterial für umfangreichere Versuche zu schwer zugänglich, und das *vic. m*-Xylenol ist kürzlich von Skita⁶⁾ auf sein Verhalten bei der Hydrierung mit $\text{Pt} + \text{H}_2$ mit einem sehr überraschenden Ergebnis untersucht worden: Skita fand, daß dabei nur ein einziges Dimethyl-cyclohexanol (II) gebildet wird, das sich durch Oxydation in ein einheitliches Dimethyl-cyclohexanon überführen läßt; dieses enthält die Methylgruppen in *trans*-Stellung⁷⁾, da als

⁴⁾ A. **239**, 143 [1896], **297**, 160 [1897].

⁵⁾ B. **28**, 1541 [1895].

⁶⁾ B. **56**, 2234 [1923].

⁷⁾ So richtig uns Skitas Beweisführung bezüglich der *trans*-Stellung der Methylgruppen erscheint, so wenig können wir seiner Auffassung beipflichten, als handle es sich bei dem 2.6-Dimethyl-cyclohexanon und 2.6-Dimethyl-cyclohexanon um einheitliche Verbindungen: beide stellen zweifellos racemische Gemische der *l, l*- und *d, d*-Komponenten dar.

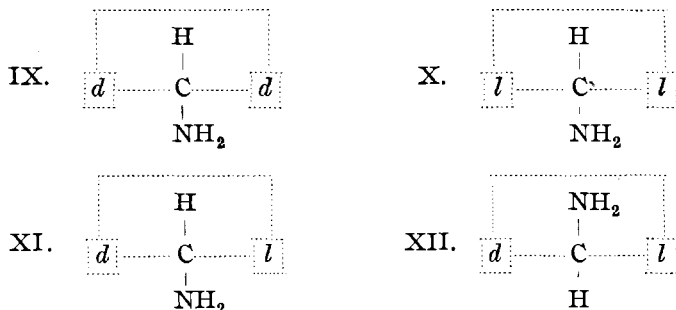
Nebenprodukt bei der Xylenol-Hydrierung das 1^c, 3^t-Dimethyl-cyclohexan gebildet wird⁷⁾. Die geringe Aussicht, daß unter veränderten Bedingungen der Hydrierung sich aus dem *vic. m*-Xylenol auch Verbindungen der *cis*-Reihe bilden würden, veranlaßte uns, von der *vic.*-Reihe Abstand zu nehmen und uns der symmetrischen zuzuwenden.

Hier lagen die Verhältnisse so, daß von vornherein mehr Aussicht auf Erfolg vorhanden war. Denn sowohl bei der katalytischen Hydrierung des *symm. m*-Xylenols, als auch bei der Reduktion des Dimethyl-cyclohexenons (V) erhält man Produkte, die den Charakter von Gemischen von Isomeren zeigen: das Xylenol-Hydrierungsprodukt pflegt teilweise, aber nicht vollständig, zu krystallisieren⁸⁾, und das nach Knoevenagel dargestellte Präparat soll unter Umständen Verschiedenheiten in der Dichte zeigen. Als große Erleichterung empfanden wir ferner den Umstand, daß die chemische Fabrik Weyl in Mannheim die Freundlichkeit hatte, uns sehr erhebliche Mengen gut vorgereinigten *symm. m*-Xylenols zu überlassen. Wir möchten der genannten Firma auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für ihr Entgegenkommen sagen.

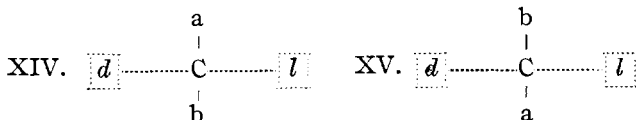
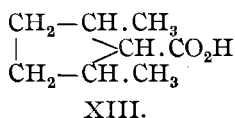
Unsere Erwartung, vom *symm. m*-Xylenol aus unser Ziel zu erreichen, ging ganz in Erfüllung: die katalytische, im neutralen Medium mit Nickel durchgeführte Hydrierung dieses Phenols, die sich nach dessen passender Reinigung recht glatt durchführen ließ, lieferte uns ein Dimethyl-cyclohexanol, das entsprechend den früheren Beobachtungen teilweise krystallisierte, das wir jedoch auch durch wiederholtes Ausirieren nicht restlos in die einzelnen isomeren Bestandteile zerlegen konnten. Wohl aber bot sich eine solche Zerlegungs-Möglichkeit für das dem Alkohol-Gemisch entsprechende Keton-Gemisch, welches erstens in kleinem Betrage bei der katalytischen Hydrierung mit entstand, und zweitens aus dem Alkohol-Gemisch durch Oxydation mit Chromsäure oder Dehydrierung bei Gegenwart von Kupfer erhalten werden konnte. Es erwies sich in seinen verschiedenen, von uns dargestellten Derivaten als nicht einheitlich und konnte schließlich durch Oximierung restlos in zwei Bestandteile zerlegt werden: ein Keton, das ein krystallisiertes, und eines, welches ein öliges Oxim lieferte. Beide Ketone sind völlig inaktiv — das eine muß demnach dem Meso-Typus entsprechen und die Methylgruppen in *cis*-Stellung tragen, das andere die Racem-Form darstellen und die Methylgruppen in *trans*-Stellung enthalten; sie unterscheiden sich von einander in ihrer Dichte und Lichtbrechung und besitzen — damit hatten wir das erste Ziel unserer Untersuchung erreicht — einen deutlich verschiedenen Geruch.

Für die Beantwortung der Frage nach einer *cis*- oder einer *trans*-Anordnung der Substituenten in einem hydro-aromatischen Kern hat man sich bisher der empirischen Regel bedient, daß die *cis*-Anordnung eine größere Dichte und stärkere Lichtbrechung als die *trans*-Anordnung bedingt. Aber diese Regel ist unsicher, denn man kennt Ausnahmen⁹⁾. Ein Stoffpaar, wie das von uns bearbeitete, ließ nun eine ganz andere, sichere und bei hydro-aromatischen Ketonen noch nie angewandte Entscheidung zu. Es war klar, daß die Reduktion der beiden Keton-oxime die Basen IX, X, XI und XII liefern mußte (d und l bedeuten die die Methylgruppen tragenden asymmetrischen Kohlenstoffatome), wobei das *cis*-Dimethyl-hexanon-oxim das inaktive,

⁷⁾ vergl. A. 410, 278 [1915]. ⁸⁾ vergl. v. Auwers und Ottens, B. 57, 437 [1924].



in Antipoden nicht spaltbare Gemisch der Basen XI und XII, das Oxim des inaktiven *trans*-Ketons dagegen das gleichfalls inaktive, aber in seine Antipoden spaltbare Gemisch der Basen IX und X liefern mußte. Wir reduzierten infolgedessen das krystallisierte und das ölige Oxim und konnten von den zwei dabei entstehenden inaktiven, einander sehr ähnlichen, basischen Produkten eines (das sich vom öligen Oxim ableitende) mit Hilfe von *d*-Weinsäure in einen rechts- und einen links-drehenden Bestandteil zerlegen, während das basische Produkt aus dem krystallisierten Oxim eine solche Spaltung nicht zuließ. Daraus folgt, daß das diesem Oxim entsprechende Keton die Methylgruppen sicher in *cis*-Stellung, die andere Keton sie aber in *trans*-Stellung tragen muß. Aus dem mit Weinsäure nicht zerlegbaren Gemisch der Basen XI und XII und aus den Einzelbasen IX und X lassen sich mit salpetriger Säure die zugehörigen Alkohole gewinnen, die, soweit die bisherigen Versuche zeigen, sich in ihrem Geruch auch untereinander unterscheiden. Wir möchten aber die Beschreibung dieser Versuche noch bis zu einem Zeitpunkt verschieben, wo es uns gelungen sein wird, eine besonders gründliche Reinigung der Alkohole durchzuführen und von den beiden aktiven, den Basen IX und X entsprechenden Alkoholen auch zu den entsprechenden Ketonen, den Bestandteilen des *trans*-Ketons, zu gelangen. Wir zweifeln nicht, daß sich diese Aufgabe wird lösen lassen, und daß es hier möglich sein wird, eine links-drehende Carbonylverbindung mit einer derselben Quelle entstammenden spiegelbildlichen rechts-drehenden Carbonylverbindung in Bezug auf den Geruch zu vergleichen. Für ebenso wichtig, experimentell allerdings weit schwieriger, halten wir aber auch die Untersuchung des Gemenges der Basen XI und XII und der ihnen entsprechenden Alkohole. Denn der hier vorliegende Isomerie-Fall, der durch die Gegenwart von zwei wirklich asymmetrischen und einem pseudo-asymmetrischen Zentrum bedingt ist, stellt ein noch wenig untersuchtes Gebiet dar. In der Reihe der offenen Verbindungen liegt er bei dem Adonit und Xylit und den ihnen entsprechenden Trioxy-glutarsäuren, in der cyclischen Reihe, wie es scheint, lediglich bei der vor geraumer Zeit von Wislicenus¹⁰⁾ untersuchten 1.3-Dimethylcyclopentan-carbonsäure-2 (XIII) vor.



¹⁰⁾ B. 34, 2572 [1901].

Wir halten es in theoretischer Beziehung für wichtig, an möglichst vielen weiteren Beispielen die Frage zu klären, wie groß wohl zwischen zwei Verbindungen XIV und XV die Unterschiede in den Eigenschaften sein werden in Anbetracht der so weitgehenden Übereinstimmung im Bau des Moleküls.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾.

Reinigung des *symm. m*-Xylenols und Darstellung des Dixylyläthers.

Das nur durch Destillation und Ausfrieren im technischen Betriebe dargestellte *symm. m*-Xylenol ließ sich mit dem uns zur Verfügung stehenden Nickel-Katalysator auch bei Drucken bis zu 80 Atmosphären nicht hydrieren. Die Hydrierung wurde aber durch einmalige Reinigung über die Acetylverbindung ermöglicht.

Um größere Mengen (bis zu 1 kg) Xylenol zu acetylieren, verdünnten wir es mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin, setzten die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid zu, ließen die freiwillig unter Wärme-Entwicklung einsetzende Reaktion ablaufen, schüttelten dann unter Kühlung mit Wasser und verd. Schwefelsäure durch, wuschen mit Natronlauge und destillierten die Acetylverbindung, wobei sie unter Hinterlassung nur eines geringen Rückstandes unter 14 mm farblos bei 115—117° überging und restlos zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrte. Zur Verseifung trugen wir die Acetylverbindung portionsweise, ohne die Reaktion einen zu heftigen Charakter annehmen zu lassen, in verd., heiße Natronlauge ein, fällten nach dem Erkalten das *symm. m*-Xylenol mit Schwefelsäure und destillierten es im Vakuum, wobei es unter 14 mm fast ohne Rückstand vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 112° überging.

Als ein noch unbekanntes Derivat des Xylenols stellten wir den zugehörigen Äther $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ dar, welcher sich sehr leicht erhalten läßt, wenn man in 10 Tle. des im Ölbad auf 210—215° erwärmten Phenols nach und nach 1.2 Tle. Aluminium hineinbringt und nach der Auflösung des Metalls unter langsamer Temperatur-Steigerung destilliert, bis (etwa bei 350°) nichts mehr übergeht. Das gelblich gefärbte, halbfeste Destillat wird mit Alkali durchgeschüttelt, getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei es unter 14 mm zwischen 90° und 195° übergeht und beim Erkalten in einer Menge von 20% d. Th. den festen krystallisierten Äther absetzt. Er siedet bei 181° (14 mm), schmilzt bei 60—61° und besitzt einen außerordentlich angenehmen Geruch.

0.1406 g Sbst.: 0.4380 g CO₂, 0.0997 g H₂O.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84.90, H 8.02. Gef. C 84.96, H 7.94.

Beim Eintragen in Salpeter-Schwefelsäure von 0° und Eingießen nach 1-stdg. Stehen in Eiswasser erhält man eine gelbe, erst ölige, allmählich fest werdende Masse, die sich schwer in Alkohol löst und nach dem Umkrystallisieren daraus den scharfen Schmp. 206° besitzt. Die Verbindung stellt ein Tetranitro-Derivat des Äthers dar,

0.1210 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 762 mm). — C₁₆H₁₄O₆N₄. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9, und enthält die Nitrogruppen vermutlich in *ortho*- und *para*-Stellung zum Brücken-Sauerstoffatom.

Hydrierung des *symm. m*-Xylenols.

Bei der Hydrierung des Xylenols hat es sich am bequemsten erwiesen, ohne Lösungsmittel zu arbeiten. Auch die Vorreduktion des Katalysators

¹¹⁾ zum Teil mitbearbeitet von Hrn. E. Anton.

ist überflüssig: man beschickt den Autoklaven mit dem Nickelsalz und dem Xylenol, bringt das letztere zum Schmelzen, setzt das Rührwerk in Bewegung und steigert langsam die Temperatur. Bei 230° beginnt in der Regel die Aufnahme von Wasserstoff, die auffallenderweise, einerlei, ob man mit geringen Mengen (50 g) oder größeren Mengen (500 g) arbeitet, ihr Ende erreicht, wenn 60–65% der für 6 Atome H berechneten Menge aufgenommen sind. Auch eine Temperatur-Steigerung bis 250° ändert nichts an diesem Resultat, welches offenbar dadurch bedingt ist, daß sich allmählich eine gewisse Menge eines die Katalyse hemmenden Stoffes bildet. Der Autoklaven-Inhalt, welcher flüssig und kaum gefärbt zu sein pflegt, wird in Äther aufgenommen, vom Nickel filtriert und zur Entfernung des unveränderten Xylenols (fast 40%) mit Alkali durchgeschüttelt; er erweist sich als ein Gemisch von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5 und 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5. Zur Trennung der beiden Stoffe schüttelt man mit Bisulfit durch, saugt die halbsteife Masse scharf ab, wäscht mit Äther nach und regeneriert aus der Bisulfit-Verbindung das Keton in der bekannten Weise mit Soda. Das Mengenverhältnis von Keton und Alkohol fanden wir ziemlich konstant 4 : 1; ja auch dann, als wir nur weniger Wasserstoff dem Xylenol zuführten und die Reaktionsdauer abkürzten, blieb das Verhältnis nahezu das gleiche. Was sich dabei jedoch änderte, das war das Mengenverhältnis der stereoisomeren Formen zu einander: wie bereits in der Einleitung erwähnt und wie weiter unten noch ausführlich geschildert wird, können wir die *cis*- und *trans*-Form des Ketons quantitativ durch Überführung in ihre Oxim-Verbindungen trennen. Es zeigte sich, daß bei der Hydrierung, die bis zur Aufnahme von 60% Wasserstoff geleitet wurde, in der Alkohol-Fraktion des Hydriergutes die beiden Formen stets in fast äquivalenter Menge auftraten, während in der Keton-Fraktion das Verhältnis der *trans*-Form zur *cis*-Form etwa 2 : 1 war. Wurde der Versuch bei einer Aufnahme von weniger Wasserstoff abgebrochen, so war in beiden Fraktionen der Gehalt an den *trans*-Formen größer, so daß z. B. bei Aufnahme von nur 40% Wasserstoff im Keton-Anteil auf 3 Mol. *trans*-Keton nur 1 Mol. *cis*-Keton entfiel. Man wird daraus den Schluß zu ziehen haben, daß die primäre Wasserstoff-Zufuhr unter den von uns benützten Arbeitsbedingungen vorwiegend die beiden Methylgruppen in *trans*-Form zu einander bringt, und daß sekundär eine Umlagerung in die *cis*-Form erfolgt.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß man die Umwandlung des Dimethyl-hexanols in das Keton, wie weiter unten beschrieben, entweder mit Beckmannscher Chromsäure-Mischung oder durch Überleiten in Dampf-Form über Kupfer bewerkstelligen kann. Dieser letztere Prozeß erfolgt nur sehr unvollständig und erst bei ca. 400°. Das Mengen-Verhältnis der zwei Keton-Formen aus einem gegebenen Alkohol-Gemisch ist aber dasselbe, einerlei nach welcher Methode man den Übergang vom Alkohol zum Keton bewerkstelligt.

cis + *trans*-1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5.

Die von uns erhaltenen Alkohol-Präparate zeigten den bereits bekannten Sdp. 187–188° und erwiesen sich als rein.

0.1303 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.1463 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.94, H 12.59. Gef. C 75.14, H 12.56.

Für Präparate, in denen nach dem Ergebnis der Oxydation zum Keton die *trans*- und *cis*-Formen in äquivalenter Menge vorlagen, fanden wir in

Übereinstimmung mit früheren Angaben¹²⁾ $d_{15}^4 = 0.9015$, $n_D^{20} = 1.4546$. Ebenso übereinstimmend fanden wir für den Essigsäure-ester den Siedepunkt zu $201-202^{013)}$, während $n_D^{20} = 1.4402$ gegen 1.4376 (v. Auwers) bestimmt wurde. Um für später einen Vergleich mit der reinen *cis*- und *trans*-Form des Alkohols zu haben, stellten wir noch das dem Alkohol entsprechende Chlorid und Bromid, die Knoevenagel merkwürdigerweise aus seinen Präparaten nicht hat rein gewinnen können, und ferner den sauren Phthalsäure-ester dar.

Das 1.3-Dimethyl-cyclohexylchlorid-5 entsteht quantitativ beim 4-stdg. Erhitzen des Alkohols mit der 4-fachen Menge konz. Salzsäure auf 140° im Rohr. Es stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von der Dichte (d_4^{15}) 0.9499 und dem Sdp. 60° unter 14 mm dar.

0.1517 g Sbst.: 0.1527 g AgCl. — $C_8H_{16}Cl$. Ber. Cl 24.19. Gef. Cl 24.04.

Ebenso leicht erhält man mit Bromwasserstoffsäure das 1.3-Dimethyl-cyclohexylbromid-5, das unter 14 mm bei 82° siedet, die Dichte (d_4^{15}) 1.2155 besitzt und sich im Gegensatz zu dem Knoevenagelschen Präparat als völlig haltbar erweist.

0.1385 g Sbst.: 0.1355 g AgBr. — $C_8H_{16}Br$. Ber. Br 41.85. Gef. Br 41.63.

Zur Darstellung des sauren Phthalsäure-esters wurde das Dimethyl-cyclohexanol in ätherischer Lösung mit Natrium in die Na-Verbindung übergeführt, 1 Mol. Phthalsäure-anhydrid zugesetzt, das Ganze nach 3 Tagen mit verd. Salzsäure angesäuert und in einer offenen Schale zur Krystallisation gebracht. Der abgeschiedene saure Ester wurde von kleinen Mengen Phthalsäure durch Lösen in heißem Benzol getrennt und noch einmal aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Präparats blieb unscharf ($94-97^\circ$).

0.1358 g Sbst.: 0.3468 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$C_{16}H_{20}O_4$. Ber. C 69.54, H 7.30. Gef. C 69.64, H 7.34.

Wie schon früher¹⁴⁾ festgestellt wurde, erstarrt der aus Xylenol auf katalytischem Wege gewonnene Alkohol beim Abkühlen zu einem Teil. Für den krystallisierten Teil fanden wir den von v. Auwers angegebenen Schmp. 38° , konnten aber in seiner Charakterisierung noch einen Schritt weitergehen, nämlich feststellen, daß er die beiden Methylgruppen in *cis*-Stellung enthält, da aus ihm durch Oxydation das weiter unten beschriebene 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanon-5 in völlig einheitlicher Form gebildet wird. Leider läßt sich eine Zerlegung des Alkohol-Gemisches durch Ausfrieren auch nicht annähernd durchführen, denn in Präparaten, in denen, nach dem Resultat der Oxydation zu urteilen, 50% der *cis*- und 50% der *trans*-Form enthalten waren, konnten wir nicht über 10% in krystallisierter Form abtrennen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird die Rückwärts-Reduktion der einzelnen stereoisomeren Ketone ganz zweifellos zu den einzelnen raumisomeren Alkoholen führen.

cis- + *trans*-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5.

Das Gemisch der raumisomeren Alkohole läßt sich mit Hilfe der Beckmannschen Mischung beim Arbeiten mit kleinen Mengen (10—20 g) mit

¹²⁾ v. Auwers, Hinterseher und Treppmann, A. 410, 279 [1915].

¹³⁾ Knoevenagel, A. 297, 162 [1897].

¹⁴⁾ vergl. v. Auwers, A. 410, 278 [1915].

einer Ausbeute von fast 80% in das entsprechende Keton-Gemisch verwandeln. Bei größeren Mengen nimmt die Ausbeute leider ab und beträgt z. B. bei 250 g nicht ganz 60%. Bei der Dehydrierung in Gegenwart von Kupfer bildet sich bei 200–300° nur eine Spur Keton, und selbst bei 350–400° beträgt die Keton-Menge nur 10–15%, so daß wir von dieser Arbeitsmethode Abstand nehmen mußten. Das durch die Bisulfit-Verbindung hindurch gereinigte 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 zeigte den bekannten Sdp. 181–182° und erwies sich als rein; z. B.:

0.2780 g Sbst.: 0.7774 g CO₂, 0.2770 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.13, H 11.18. Gef. C 76.26, H 11.14.

Für Präparate, die nach dem Ergebnis der Trennung aus ungefähr gleichen Mengen der *cis*- und *trans*-Form bestanden, fanden wir im Durchschnitt $d_4^{15} = 0.8998$ und $n_D^{20} = 1.4436$ in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen. Zum Vergleich mit den weiter unten beschriebenen reinen Präparaten der *cis*- und *trans*-Reihe stellten wir das schon mehrfach¹⁵⁾ beschriebene Semicarbazol (dessen Schmelzpunkt wir zu 186–188° fanden), ferner das sich sehr leicht mit Phenyl-hydrazin bildende Tetrahydro-carbazol- und Carbazol-Derivat dar, und untersuchten das Verhalten des Ketons bei der Oxydation.

Das beim Versetzen des Ketons mit Phenyl-hydrazin sich lebhaft erwärmende und dann zum Teil krystallinisch erstarrende Gemisch geht, wenn man es 1/2 Stde. auf dem Wasserbade mit der 10-fachen Menge 10-proz. Schwefelsäure erwärmt, in ein rötlich gefärbtes, in der Kälte fest werdendes Öl über, das beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol sich analysenrein erweist, schwach rötlich gefärbt ist und bei 96–99° schmilzt.

0.1072 g Sbst.: 0.3305 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₁₄H₁₇N. Ber. C 84.36, H 8.61. Gef. C 84.08, H 8.90.

Die Dehydrierung zum 1,3-Dimethyl-carbazol:



geschah in der üblichen Weise durch Destillation über Bleioxyd im Verbrennungsrohr im CO₂-Strom bei 350°. Das gelblich gefärbte, feste Destillat war nach 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol analysenrein, farblos und schmolz bei 124–126°.

0.0904 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₁₄H₁₃N. Ber. C 86.11, H 6.71. Gef. C 85.98, H 6.31.

In 30-proz. Essigsäure ließ es sich mit Na-Nitrit in das gelblich gefärbte, unscharf bei 135° schmelzende *N*-Nitroso-Derivat verwandeln.

Oxydation des 1,3-Dimethyl-cyclohexanons-5.

In der Hoffnung, vom Dimethyl-cyclohexanon aus, ähnlich zur α, β' -Dimethyl-adipinsäure, COOH.CH(CH₃).CH₂.CH(CH₃).CH₂.COOH, zu gelangen, wie man vom Hexanon zur Adipinsäure selber kommt, ließen wir

¹⁵⁾ vergl. außer bei Knoevenagel und v. Auwers auch Wallach, A. 397, 199 [1913].

das Keton zu der 12-fachen Menge 40-proz., auf 100° erwärmter Salpetersäure mit einer solchen Geschwindigkeit zutropfen, daß 100 g Keton 1½ Stdn. beanspruchten. Die klare, gelbe Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mehrere Male mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft und der dickölige Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurde unter 14 mm ein bedeutender Vorlauf vom Sdp. 115—207° (Hauptmenge 120° bis 130°) und eine bei 210—212° siedende Hauptfraktion (gleich der Hälfte des angewandten Ketons) erhalten. Die Fraktion 120—130° erstarrte zum großen Teil, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 108—110° und erwies sich als Methyl-bernsteinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

0.1197 g Subst.: 0.1972 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.40, H 6.10. Gef. C 44.95, H 5.92.

Die Fraktion 210—212°, die auch nach monatelangem Stehen nicht erstarrte, bildete ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, war mit Wasser mischbar, erwies sich, wie ihre Analyse und die Analyse der sämtlichen Derivate zeigte, als die gesuchte α, β' -Dimethyl-adipinsäure und stellte zweifellos das Gemisch der sämtlichen vier, durch Gegenwart der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingten stereoisomeren Formen dar. Wir möchten bereits hier darauf hinweisen, daß die beim 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanon beschriebene, aus nur zwei Raumisomeren bestehende α, β' -Dimethyl-adipinsäure krystallisiert, und ebenso in krystallisierter Form von Haller und Desfontaines¹⁶⁾ eine α, β' -Dimethyl-adipinsäure erhalten worden ist, in welcher, ihrer Entstehung nach, das mit einem Sternchen versehene Kohlenstoffatom rechts-drehend, das mit zwei Sternchen versehene sowohl rechts- als auch links-drehend ist: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{*}{\overset{*}{\text{C}}}\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

0.1562 g Subst.: 0.3192 g CO_2 , 0.1100 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.14, H 8.10. Ber. C 55.21, H 7.88.

Der Äthylester unserer Säure zeigte den Sdp.₁₄ 131—132° und die Dichte (d_4^{16}) 0.9900.

0.1297 g Subst.: 0.2943 g CO_2 , 0.1100 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 62.56, H 9.63. Gef. C 62.76, H 9.51.

Mit Phosphorpentachlorid erhält man mit Leichtigkeit das Säurechlorid, welches unter 14 mm bei 127—131° siedet ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.60. Gef. Cl 33.20) und die Dichte (d_4^{16}) 1.1730 besitzt. Unsere Hoffnung, von ihm aus leicht zum Säure-amid zu gelangen, ging leider nicht in Erfüllung, da es sich bei seiner sehr großen Wasser-Löslichkeit nicht restlos vom Chlorammonium befreien läßt. Etwas besser, wenn auch noch mit mäßiger Ausbeute, gestaltet sich die Gewinnung des Amids, wenn man die Säure 5 Stdn. unter Durchleiten eines starken Ammoniak-Stromes auf 200° erwärmt. Die resultierende dunkle Masse wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle gereinigt, im Vakuum eingedampft, der noch immer dunkle Rückstand in absol. Alkohol gelöst und fraktioniert mit Äther gefällt, wobei erst dunkle Verunreinigungen und zuletzt das Amid niedergeschlagen wurde. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther wurde es farblos, vom Schmp. 153—159° erhalten.

0.1253 g Subst.: 17.5 ccm N (22°, 756 mm). — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.07.

¹⁶⁾ C. r. 140, 1206 [1905].

Leichter als das Diamid ist das Dihydrazid der Säure zu fassen, wenn man den Säure-ester in der üblichen Weise mit Hydrazin-Hydrat 4 Stdn. im Rohr auf 140° erwärmt. Der farblose Rohrinhalt hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum einen nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 139–142° schmilzt.

0.1232 g Sbst.: 29.2 ccm N (19°, 757 mm). — $C_8H_{18}O_2N_4$. Ber. N 27.72. Gef. N 27.62.

Die übliche Behandlung des Dihydrazids mit konz. Salzsäure und Natriumnitrit und dann mit Alkohol gibt ein öliges Diurethan, das wir mit Salzsäure bei 110° verseiften. Aus der dunklen Flüssigkeit läßt sich durch mehrmaliges Eindampfen und Umlösen aus Alkohol-Äther das feste, bei 155–172° schmelzende Dichlorhydrat des Gemisches der vier raumisomeren α, β' -Dimethyl- α, α' -diamino-butane, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, gewinnen. Die Ausbeute beträgt nur 30%.

0.1331 g Sbst.: 0.1840 g CO_2 , 0.1155 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 10.66 ccm $n_{10}^{AgNO_3}$.

$C_8H_{18}N_2Cl_2$. Ber. C 38.07, H 9.59, Cl 37.50. Gef. C 37.71, H 9.73, Cl 37.10.

Die dem Salz zugrunde liegende Base selber ist sehr leicht löslich in Wasser und soll später in anderem Zusammenhang beschrieben werden.

Durch einen kleinen Versuch überzeugten wir uns endlich, daß man in das 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5 bequem ein Atom Chlor einführen kann. 10 g Keton, 15 g $CaCO_3$ und 25 g H_2O wurden 4 Stdn. unter Durchleiten eines lebhaften Chlor-Stroms auf einer Temperatur von 30° gehalten. Das gebildete Öl ging unter 14 mm nach einem kleinen Vorlauf von 78–110° der Hauptmenge nach bei 110–130° über, ein kleiner Nachlauf folgte bis 170°. Aus der Hauptfraktion ließ sich leicht das einheitlich bei 123–124° siedende 1,3-Dimethyl-4-chlor-cyclohexanon-5 als farblose Flüssigkeit herausarbeiten, die die Dichte (d^{15}) 1.1472 besaß und die Augen-Schleimhäute heftig reizte.

0.1312 g Sbst.: 0.1467 g $AgCl$. — $C_8H_{13}OCl$. Ber. Cl 22.08. Gef. Cl 21.92.

Trennung des *cis*- + *trans*-1,3-Dimethyl-cyclohexanons-5 in die *cis*- und *trans*-Verbindung.

Das Oxim des Dimethyl-cyclohexanons ist bereits von Knoevenagel¹⁷⁾ als ein zu einer Krystallmasse erstarrendes Öl vom Schmp. 63–65°, der sich beim Umkrystallisieren auf 73° erhöhte, beschrieben worden. Der Versuch von Knoevenagel ist augenscheinlich mit einem an der *cis*-Form besonders reichen Keton angestellt worden. Wenn man nämlich eines der von uns erhaltenen Präparate in der üblichen Weise oximiert (in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Alkali 36 Stdn. stehen läßt), so erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser ein Öl, das unter 14 mm im wesentlichen bei 100–120° übergeht und sehr bald zu krystallisieren beginnt, jedoch nur zum Teil fest wird. Man preßt es gut ab, läßt den öligen Teil längere Zeit im Kältegemisch stehen, preßt von dem wiederum in kleiner Menge abgeschiedenen krystallisierten Teil ab, und destilliert im Vakuum, wobei es konstant bei 115–118° überdestilliert. Der krystallisierte Teil zeigt in der Regel den Schmp. 58–65° und sondert beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol die Hauptmenge vom Schmp. 72° ab, der sich auch bei wieder-

¹⁷⁾ A. 297, 165 [1897].

holtem Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Die alkoholisch-wäßrige Mutterlauge läßt beim Verdünnen mit Wasser eine von etwas Öl durchsetzte Krystallmasse ausfallen, die man wieder abpreßt und weiter wie oben verarbeitet. Man kann so mit nur geringen Verlusten das ganze Oxim in die krystallisierte Modifikation vom Schmp. 72° und in die ölige zerlegen, welche, wie die weiteren Abschnitte zeigen, vollkommen einheitlich sind, und von denen das krystallisierte dem $1^{\circ}.3^t$ -Dimethyl-keton, das ölige dem $1^{\circ}.3^t$ -Dimethyl-keton entspricht. Diese Trennung ermöglichte uns, wie vorhin schon erwähnt, die relativen Mengen der einzelnen Isomeren in den Keton- und Alkohol-Gemischen zu bestimmen.

Öliges Oxim: 0.1805 g Sbst.: 0.4503 g CO_2 , 0.1695 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 68.02, H 10.71. Gef. C 68.04, H 10.51.

Krystallinisches Oxim: 0.1922 g Sbst.: 16.6 ccm N (22° , 756 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.92.

Wie die Oxime, so unterscheiden sich durch ihren Aggregatzustand auch die ihnen entsprechenden Benzoylverbindungen, die man nach Schotten-Baumann leicht erhalten kann. Das krystallisierte Oxim lieferte eine feste Benzoylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 79° schmolz.

0.1557 g Sbst.: 8.2 ccm N (19° , 752 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.75. Gef. N 6.09.

Das ölige Oxim ergab dagegen ein öliges Derivat, das auch nach 3 Monaten nicht erstarrte.

0.1005 g Sbst.: 5.3 ccm N (21° , 756 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.75. Gef. N 6.09.

Beiden Oximen ist gemeinsam, daß sie sich verhältnismäßig schwer verseifen lassen. Beim Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure beträgt die verseifte Menge nach 1 Stde. in beiden Fällen nur etwa 25%.

$1^{\circ}.3^t$ -Dimethyl-cyclohexanon-5.

Das aus dem öligen Oxim regenerierte *trans*-Dimethyl-hexanon zeigte im Sdp. ($180-181^{\circ}$) keine Abweichung von dem Keton-Gemisch, wohl aber in der Dichte und Lichtbrechung für die wir $d_4^{15} = 0.9032$ und $n_D^{21} = 1.4475$ fanden.

0.1446 g Sbst.: 0.4030 g CO_2 , 0.1460 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 76.12, H 11.19. Gef. C 76.01, H 11.30.

Daß bei der Regenerierung aus dem Oxim keine konfigurative Veränderung vor sich geht, folgt daraus, daß es sich mit Hydroxylamin ausschließlich in das ölige Oxim verwandelt, dem keine Spur des krystallisierten beigemischt ist. Der Geruch des Ketons ist in übereinstimmender Weise von uns sowohl, als auch von den HHrn. Prof. Gildemeister und Prof. Wienhaus in Leipzig, denen wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten, als deutlich verschieden von dem Geruch des *cis*-Ketons gefunden worden, denn es besitzt eine minzige Nuance, während das *cis*-Keton im Geruch mehr an Cineol und Thujon erinnert.

Das Semicarbazon des Ketons zeigte den Schmp. $193-194^{\circ}$.

0.1703 g Sbst.: 0.1514 g CO_2 , 0.0589 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 58.96, H 9.36. Gef. C 58.80, H 9.30.

Das Tetrahydro-carbazol-Derivat schmolz bei $85-86^{\circ}$.

0.1532 g Sbst.: 0.4740 g CO_2 , 0.1230 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 84.36, H 8.61. Gef. C 84.38, H 8.78.

Die bei der Oxydation erhaltene α,β' -Dimethyl-adipinsäure (bei deren Bildung gleichfalls etwas Methyl-bernsteinsäure mitentstand) und

welche, wie leicht ersichtlich, ein aus zwei Antipoden ($d_1, d_2 + l_1, l_2$) bestehendes Gemisch darstellen muß, zeigte unter 14 mm den Sdp. 208—212° und war ebensowenig wie die Säure aus dem Keton-Gemisch zur Krystallisation zu bringen.

0.1273 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 54.90, H 8.13.

Reduziert man das Oxim des *trans*-Dimethyl-hexanons mit Natrium und Alkohol, so erhält man eine Base, welche bei 167—168° siedet und aus der Luft außerordentlich schnell Kohlensäure anzieht.

0.1428 g Sbst.: 0.3948 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.50, H 13.48. Gef. C 75.40, H 13.79.

Das in Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat zeigte den Schmp. 198—200° (ber. Cl 21.68, gef. Cl 21.76), das gleichfalls in Alkohol leicht lösliche Pikrat schmolz bei 195—197°; die Acetylverbindung erwies sich als ölig; die Benzoylverbindung dagegen war fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 140° bis 142°.

0.1232 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 752 mm). — C₁₅H₂₁ON. Ber. N 6.03. Gef. N 6.13.

Die Base erwies sich bei der optischen Prüfung selbstverständlich als inaktiv. Um sie auf ihre Spaltbarkeit zu prüfen, griffen wir erst zur Campher-sulfonsäure, hatten aber damit keinen Erfolg: es erfolgte auch in konz. Lösung keine Krystallisation, und beim Eindunsten schied sich eine undeutlich krystallinische, optisch inaktive Salzmasse ab. Mehr Erfolg brachte die Anwendung von Weinsäure. Wenn man molekulare Mengen der Base und der *d*-Weinsäure in nicht zu konzentrierter Lösung zusammenbringt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Salz ab, das nach dem Zerlegen mit Alkali eine nach links drehende Base liefert, während der in der Lösung verbleibende basische Teil nach dem Freimachen eine Rechtsdrehung zeigt. So z. B., um nur einen Versuch unter mehreren herauszugreifen, wurde aus 4 g Base, 4.7 g *d*-Weinsäure und 27 ccm Wasser bei 2-tägigem Stehen eine Krystall-Abscheidung erhalten, welche 1.5 g bei 166—168° siedende Base lieferte. Ihr Chlorhydrat zeigte in 12-proz. wäßriger Lösung bei einer Rohrlänge von 2 dcm eine Drehung von $-0^{\circ}11'$. Die Mutterlauge von dem weinsäuren Salz lieferte ihrerseits eine gleichsiedende Base, deren Chlorhydrat bei derselben Konzentration die Drehung $+0^{\circ}11'$ zeigte. Wir glauben natürlich nicht, daß die einmalige Behandlung mit *d*-Weinsäure eine vollständige Trennung der Racembase in die optischen Antipoden bewirkt hat, sondern sind der Ansicht, daß dazu wahrscheinlich eine mehrmalige Behandlung mit *d*- resp. *l*-Weinsäure nötig sein wird. Fürs erste genügt uns der Nachweis, daß die dem nicht krystallisierenden Dimethyl-cyclohexanon-oxim entsprechende Base sich überhaupt spalten läßt.

1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanon-5.

Das aus dem krystallisierten Oxim in Freiheit gesetzte Keton siedete bei 182—183°.

0.1311 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.1362 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.12, H 11.10. Gef. C 76.06, H 11.62.

Seine Dichte (d_{15}^1) ergab sich zu 0.8942 und die Lichtbrechung (n_D^{20}) zu 1.4407. Es liegt hier also der Fall vor, wo bei einem hydroaromatischen Kern die *cis*-Gruppierung einen geringeren Wert für beide Größen als die *trans*-Gruppierung bedingt.

Das Semicarbazon zeigte einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als in der *trans*-Reihe ($202-203^0$)¹⁸⁾, — die Mischprobe mit dem isomeren Semicarbazon ergab $190-196^0$ —; das Tetrahydro-carbazol-Derivat schmolz bei $105-106^0$ (ber. N 7.03, gef. N 7.45) und verflüssigte sich im Gemisch mit dem isomeren Produkt bei $92-96^0$, und endlich, was besonders charakteristisch ist, die durch Oxydation entstehende Dimethyl-adipinsäure konnten wir in krystallisierter Form fassen. Wenn man genau so verfährt wie auf S. 2006 geschildert und die niedriger siedende Fraktion aus dem Säure-Gemisch, in welcher auch Methyl-bernsteinsäure nachgewiesen werden konnte, abtrennt, so erhält man bei $206-210^0$ (14 mm) die Dimethyl-adipinsäure als ein schon nach wenigen Tagen restlos krystallisierendes Öl. Sie ist leicht löslich in Äther, weniger leicht in Petroläther und kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch der beiden Mittel als feines, hartes Krystallpulver vom Schmp. $63-64^0$ erhalten werden.

0.0867 g Sbst.: 0.1744 g CO₂, 0.0653 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 54.86, H 8.43.

Die Säure ist optisch inaktiv und stellt zweifellos wie die Säure aus dem *trans*-Dimethyl-cyclohexanon ein racemisches Gemisch dar, und zwar von zwei Individuen, die man mit den Symbolen *d*₁, *l*₂ und *d*₂, *l*₁ bezeichnen kann.

Die Reduktion des Oxims des 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanons ergab ein bei 168^0 siedendes Amin, das sich mit dem auf S. 2010 beschriebenen isomer erwies.

0.1487 g Sbst.: 0.4103 g CO₂, 0.1788 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.50, H 13.48. Gef. C 75.25, H 13.45.

Das Chlorhydrat (ber. Cl 21.68, gef. Cl 21.31), das die gleiche Löslichkeit wie das raum-isomeren Base zeigte, schmolz wesentlich höher, nämlich bei 230^0 (Mischprobe $213-220^0$), das Pikrat (ber. N 15.74, gef. N 16.05) bei fast der gleichen Temperatur $195-197^0$, im Gemisch damit jedoch bei $190-194^0$. Sehr charakteristisch unterschieden sich auch die Acetylverbindung und die Benzoylverbindung. Die erstere konnte leicht fest gewonnen werden und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser (wobei sie in feinen langen Nadeln herauskam) den Schmp. 132^0 .

0.1150 g Sbst.: 8.6 ccm N (22^0 , 748 mm). — C₁₀H₁₉ON. Ber. N 8.28. Gef. N 8.52.

Die Benzoylverbindung kam aus verd. Alkohol krystallisiert heraus und schmolz bei 154^0 , also mehr als 20^0 höher im Vergleich zur Base aus dem *trans*-Keton-oxim.

0.2300 g Sbst.: 12.8 ccm N (19^0 , 750 mm). — C₁₆H₂₁ON. Ber. N 6.03. Gef. N 6.41.

Die Versuche, die Base, ähnlich wie dies bei der isomeren Base gelungen war, in optisch aktive Bestandteile zu spalten, verliefen resultatlos. Die in verschiedenen Konzentrationen mit *d*-Weinsäure ausgeführten Versuche führten zur Abscheidung von krystallisierten Salzen, deren basischer Bestandteil, ebenso wie der in der Mutterlauge der Abscheidungen verbliebene, eine Drehung des polarisierten Lichtes nicht erkennen ließ. Ob es möglich sein wird, die in der Base gemäß den Ausführungen auf S. 2001/2 aller Wahrscheinlichkeit nach enthaltenen, isomeren, optisch inaktiven Formen von einander zu trennen, müssen weitere Versuche lehren.

¹⁸⁾ Von den bisherigen Beobachtern hat nur Wallach (l. c.) den Schmelzpunkt des Semicarbazons des nach Knoevenagel dargestellten Dimethyl-cyclohexanons durch Umkrystallisieren auf 201^0 gebracht.